

自動測定機による測定法の検討に当たって留意すべき事項

1. 満たすべき基本的条件

(ア) 物理量と質量の関係

測定される物理量が質量と一定の関係にあること、又は測定される物理量と質量との補正関係（光散乱法などの場合）が明確であることとする。

現在、粒子状物質の質量濃度自動測定に用いられている測定原理は、以下に示すものの他、複数の測定原理を複合させたものがあるが、これら以外の原理を妨げるものではない。

- フィルタ振動法（TEOM（Tapered Element Oscillating Microbalance）法）
- β 線吸収法
- 光散乱法

(イ) 分粒装置の特性

標準測定法と同様に、分粒装置の特性は50%カットオフ径が $2.5\ \mu\text{m}$ であることとする。また、分粒装置の性能としては、JIS Z 8851に規定されている分粒装置の規格（50%分粒径が $2.5\ \mu\text{m} \pm 0.2\ \mu\text{m}$ 、80%分粒径に対する20%分粒径の比で規定する傾きが1.5以下）を満たすこととする。

(ウ) 平均化時間（時間分解能）

自動測定機の平均化時間は24時間とする。

標準測定法であるフィルタ法においては、日平均値（ 24 ± 1 時間連続捕集）を得ることとされているため、等価法としても日平均値が得られればよい。一方、発生源対策のためには、現行のSPM自動測定機と同様に1時間値の出力（記録）が可能であることが望ましい。現在のところ、フィルタ法で1時間採取による質量濃度を得ることは困難であり、自動測定機によって得られる1時間値については等価性の確認ができないため、参考値として取り扱うこととする。

(エ) 測定濃度範囲

測定濃度範囲は日平均値として $3 \sim 200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ が測定可能であることとする。

標準測定法においては日平均値が得られることから、その等価法としての自動測定機においても日平均値を算出することになる。このため、測定濃度範囲も標準測定法と同等のものが望ましい。しかしながら、定量下限値については、自動測定機では、低濃度域での誤差の影響が大きく精度が下がるため、現在の自動測定機の開発状況を勘案すると、 $3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度が妥当である。なお、自動測定機の下限値を $3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度としても、我が国の人為起源由来粒子の影響が少ないと考えられる地域における濃度もほぼ測定可能と考えられる。

一方、1時間値の出力（記録）を行う場合、過去に1時間値として $700 \sim 800\ \mu\text{g}/\text{m}^3$

以上の高濃度が出現した例もあるため、1時間値としては1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度が測定可能であることが望ましいと考えられる。しかしながら、測定濃度範囲を広くすることは測定精度の低下につながるため、その場合は日平均値の測定濃度範囲の定量下限値である3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の精度が確保されるよう留意する必要がある。また、精度を確保するために独立した複数の測定範囲を備えるなどの設定も必要である。

(オ) 点検及び校正方法

各測定原理に基づく点検及び校正に係る技術的方法が確立されており、定期的な点検により測定値の恒常性が維持されることとする。

(カ) 機差

同機種種の自動測定機を複数台同時に測定（並行測定）したときの日平均値の差が一定の範囲にあることとする。

(キ) 吸引流量

標準測定法と同様に、吸引流量は原則として分粒装置の設定流量とし、実流量制御及び実流量表示を行うこととする。

(ク) 相対湿度の変化への対応

除湿装置の装着等、相対湿度の変化による質量濃度の変化を抑制するための機能を有することが望ましい。

PM_{2.5}の主要成分は、燃焼による一次発生粒子や、反応性の高いガス状物質が大気中で光化学反応すること等により生成する二次粒子であるとされており、水可溶性が高く吸湿性、潮解性を有する粒子が多く存在する。潮解点以上の相対湿度では、フィルタ上に捕集されたPM_{2.5}粒子中に存在する硝酸塩や硫酸塩などにおいて潮解による吸湿が生じていることが考えられる。また、二次有機エアロゾルの多くは吸湿性を持ち、成分によっては無機塩と比べて低い相対湿度でも水分を取り込むと考えられる。したがって、従来のSPM質量濃度測定と比較して、相対湿度の影響をより顕著に受けることになる。また、このことは自動測定機とフィルタ法の両方において起きると考えられるが、フィルタ法ではフィルタを調湿してから秤量するのに対し、自動測定機は調湿せずに試料の測定を行うため、相対湿度の影響をより大きく受けると考えられ、特に高温多湿となる我が国の夏季において、相対湿度は測定値に大きな影響を与える。

標準測定法であるフィルタ法との等価性を確保するためには、相対湿度の変化への対応が必要となる。相対湿度を一定値以下に保つ手法としては何種類かあるが、PM_{2.5}捕集部（検出部）を高温に設定する方法では、水分だけではなく半揮発性物質の揮散による質量損失を招くことになる。また、清浄乾燥空気を試料大気に導入し、見かけの相対湿度を低下させる又は一定値以下に保つ手法については、余剰に導入した清浄乾燥空気の通過により、より多くの半揮発性物質が揮散し、質量損失

を増大させてしまう傾向がある。拡散除湿管を用いた除湿法は半揮発性物質の損失は少ないが、除湿能力が低く相対湿度が高い時に対応しきれない場合がある。

除湿及び調湿方法にはそれぞれ一長一短があり、現時点では確立された方法はないが、今後、技術開発が進むことによって技術的に克服可能と推察される。

(ケ) 標準測定法との相関関係

標準測定法との並行測定試験で良好な直線的関係を有すること。また、フィルタ法との並行測定試験によって得られた日平均値とフィルタ法との指示差が一定の範囲にあることとする。

なお、等価性の評価にあたっては、並行測定試験の実施方法や評価方法などを確立することに加えて、並行測定試験の実施及び評価主体や運用体制等についての検討が必要である。

2. 等価性評価における並行測定の実施条件（実施場所及び実施時期）について

(1) 試験実施場所及び実施時期の選定の考え方

自動測定機の等価性を評価するためには、変化する全ての条件においてフィルタ法との並行測定試験を実施することが最良の方法であるが、あらゆる環境条件における長期間のフィールド試験の実施は、多大な費用と時間がかかり現実的ではない。並行測定試験の実施条件については、PM_{2.5}の測定に影響を及ぼす気象条件や成分組成等が特徴的である場所及び時期を選定することが望ましい。

PM_{2.5}の測定に影響を及ぼす主な気象条件は、湿度及び温度条件である。湿度はPM_{2.5}粒子の吸湿に影響を及ぼし、温度はPM_{2.5}粒子中の揮発性成分の揮散に影響を及ぼす。また、特に、PM_{2.5}の測定に影響を及ぼすPM_{2.5}粒子の組成は、硫酸塩と硝酸塩であり、硫酸塩は水分の吸着を起こしやすく、硝酸塩は高温でガス化が起きる。

以上のことを踏まえると、並行測定試験実施にあたっては、湿度・温度条件及びPM_{2.5}粒子中の硫酸塩・硝酸塩の濃度が特徴的な場所及び時期を選定することが望ましい。

(2) 我が国のPM_{2.5}濃度の特性

我が国でこれまでに測定したPM_{2.5}の質量濃度の年変動を図1に示す。我が国の測定局の分類としては、自動車排出ガス測定局（自排局）と一般大気環境測定局（一般局）とがあるが、図1より、近年、自排局と都市部一般局の濃度差が小さくなってきていることが分かる。

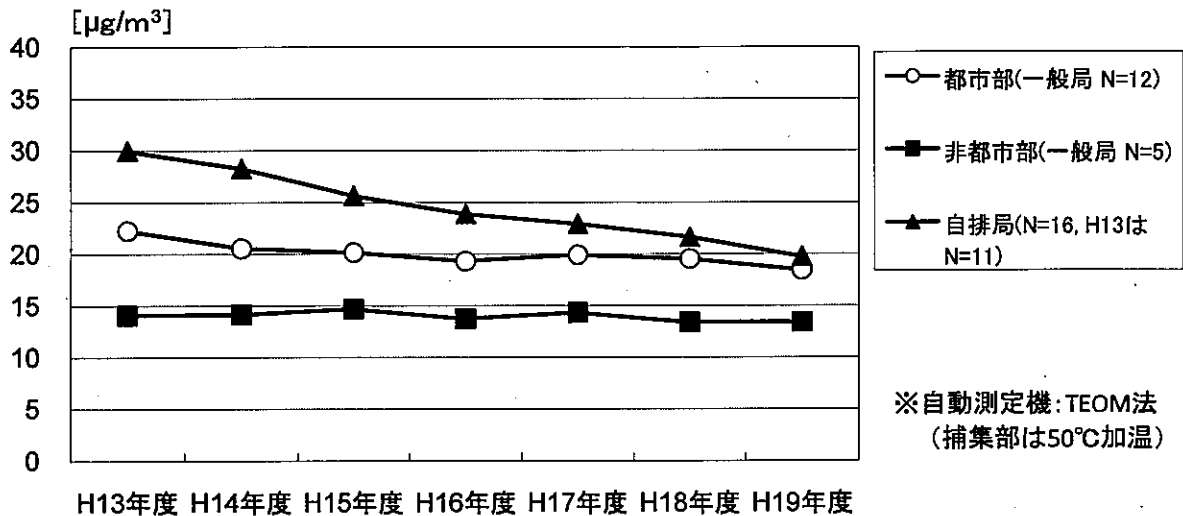


図1 PM_{2.5}の質量濃度の年変動

また、PM_{2.5}成分組成割合の年平均値を図2に、季節変動を図3にそれぞれ示す。図2より、PM_{2.5}の主要な成分は元素状炭素(EC)、有機炭素(OC)、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)等であることが分かるが、我が国の特徴としては、一般局ではSO₄²⁻の割合が最も多く、自排局ではECの割合が最も多いこと等が挙げられ、この特徴は非都市部一般局と自排局においてより顕著である。また、PM_{2.5}の測定に影響を及ぼしやすい成分であるSO₄²⁻及びNO₃⁻については、図3より、SO₄²⁻は一般局及び自排局ともに夏に多く、NO₃⁻は一般局及び自排局ともに冬が多いことが分かる。

一方、我が国の特徴的な気象条件として、春季(及び秋季)の黄砂の飛来があるが、表2及び表3より、黄砂時期においては、質量濃度は増加傾向にあるものの、SO₄²⁻及びNO₃⁻の濃度及び成分割合は黄砂の観測と明瞭な関係は見られていないことが分かる。

3. 適切な実施場所及び実施時期

以上のことから、適切な実施場所としては、PM_{2.5}測定に影響を及ぼす要因の特徴が最も顕著な下記の2地点とし、実施時期としては、夏季(6~8月)及び冬季(12~2月)であると考えられる。

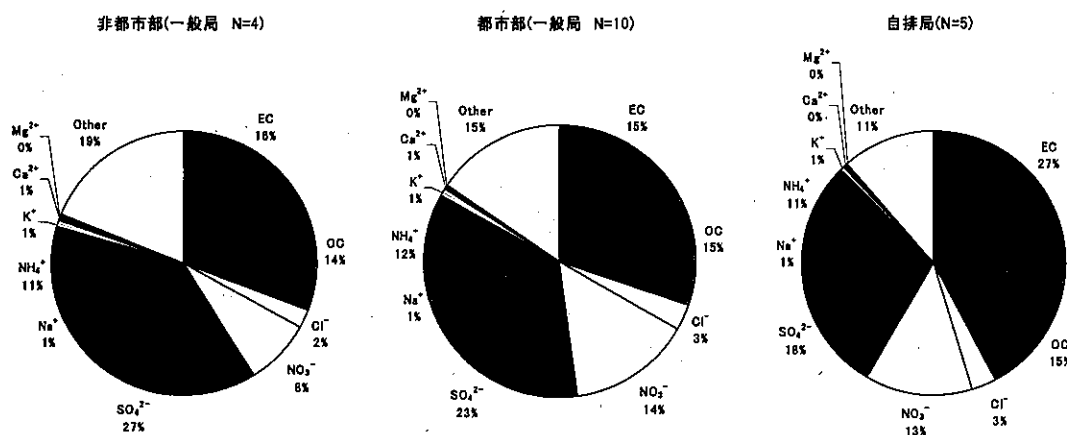
- 道路近傍(自動車排出ガス測定局)又は道路交通影響が大きく比較的高濃度(20 μg/m³程度)が観測される一般大気環境測定局と同等な地点
- 比較的低濃度(15 μg/m³以下)が観測される一般大気環境測定局と同等な地点

なお、川崎市での一年間の並行測定試験において、フィルタ法と自動測定機の回帰式の傾きは夏季に大きく、冬季に小さくなる傾向がみられることから、一般的に標準測定法との差が大きく、一致性の確認が必要なのは夏季及び冬季であると考えられる。(表1参照)。

表 1 FRM と自動測定機との並行測定結果の回帰式の傾きの最大値と最小値の出現月

機種名	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月
機種 A		●				○						
機種 B							○	○				●
機種 C		●							○			
機種 D									○			●
機種 E								○				●
機種 F			●				○					
機種 G(光)		●							○			

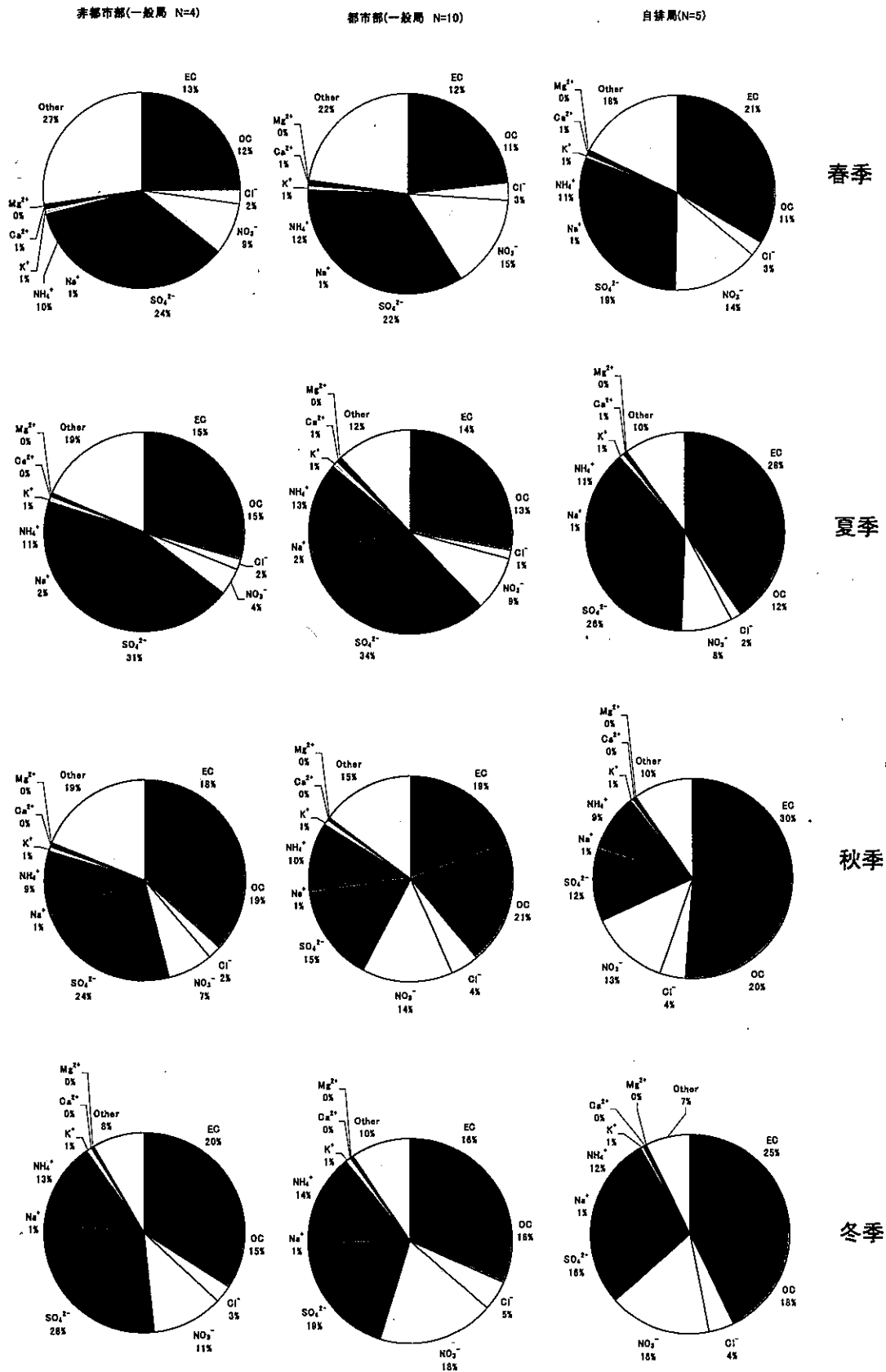
凡例：●最大値、○最小値



※Other：質量濃度から炭素及びイオン成分濃度を引いたもの

図 2 PM_{2.5} (SASS) 成分組成割合 (平成 13~18 年度の年平均値)

(出典：曝露影響調査報告書)



※Other : 質量濃度から炭素及びびイオン成分濃度を引いたもの

図3 PM_{2.5} (SASS) 成分組成割合 (平成13~18年度の季節別平均値)

(出典: 曝露影響調査報告書)

表2 黄砂観測時のSPM及びPM_{2.5}(SASS)の調査結果(平成14年4月)

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査日	宮城県仙台市						大阪府守口市						福岡県福岡市					
	SPM			PM _{2.5} (SASS)			SPM			PM _{2.5} (SASS)			SPM			PM _{2.5} (SASS)		
	質量濃度	質量濃度	黄砂観測(仙台)	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量濃度	質量濃度	黄砂観測(大阪)	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量濃度	質量濃度	黄砂観測(福岡)	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
平成14年4月10~11日	148.8	60.0	○	3.3	3.3	0.59	98.4	54.2	○	3.8	2.9	0.23	156.4	61.8	○	3.3	2.7	0.32
平成14年4月11~12日	87.0	41.0	○	(6.6%)	(6.5%)	(1.2%)	39.3	29.8	○	(9.1%)	(7.0%)	(0.6%)	68.8	37.9	○	(6.6%)	(5.5%)	(0.6%)
平成14年4月12~13日	24.4	20.8		2.5	4.7	0.11	33.8	31.0		4.4	9.6	0.18	79.6	48.7		2.8	11.6	0.36
平成14年4月13~14日	32.3	24.2		(11.0%)	(20.7%)	(0.5%)	61.8	51.7	○	(10.7%)	(23.3%)	(0.4%)	58.5	33.6	○	(6.7%)	(28.1%)	(0.9%)
平成14年4月14~15日	35.3	30.9		6.6	9.1	0.23	48.7	38.7	○	2.8	6.4	0.26	42.8	25.2	○	1.4	7.9	0.33
平成14年4月15~16日	62.5	49.8		(16.3%)	(22.6%)	(0.6%)	72.0	43.3	○	(6.7%)	(15.6%)	(0.6%)	46.2	25.2	○	(5.5%)	(31.4%)	(1.3%)
平成14年4月16~17日	53.9	37.8		2.9	7.1	0.33	39.8	29.3		3.4	4.4	0.13	62.8	22.5		1.3	4.2	0.37
平成14年4月17~18日	30.3	17.9		(10.5%)	(25.4%)	(1.2%)	39.0	28.6		(11.7%)	(15.1%)	(0.4%)	47.3	22.1		(6.0%)	(18.6%)	(1.6%)
平成14年4月18~19日	25.3	17.4		1.8	2.8	0.22	26.8	22.2		2.6	3.6	0.13	33.6	17.7		2.3	3.8	0.17
平成14年4月19~20日	30.3	24.5		(8.7%)	(13.2%)	(1.1%)	31.1	24.8		(11.0%)	(15.4%)	(0.5%)	29.5	24.9		(11.0%)	(17.9%)	(0.8%)
平成14年4月20~21日	29.8	15.5		1.4	2.0	0.10	17.9	15.5		2.0	2.7	0.05	25.6	13.4		3.4	2.2	0.07
平成14年4月21~22日	37.4	18.6		(8.0%)	(11.6%)	(0.6%)	11.0	8.8		(16.7%)	(22.5%)	(0.4%)	31.0	16.5		(22.5%)	(14.6%)	(0.5%)
平成14年4月22~23日	20.0	10.2		1.0	2.4	0.06	18.0	12.5		2.1	4.7	0.07	24.9	17.7		2.7	3.2	0.05
平成14年4月23~24日	16.0	10.6		(10.0%)	(22.8%)	(0.5%)	27.8	22.1		(12.0%)	(27.0%)	(0.4%)	22.6	10.8		(18.9%)	(22.4%)	(0.4%)

※黄砂観測に○がついている日は、気象庁の各観測地点で黄砂が観測された日

※SPMの日平均値はPM_{2.5}(SASS)の測定期間とあわせた「12時~翌12時」の値

※イオン成分のカッコ内の数値はPM_{2.5}(SASS)質量濃度に対するイオン成分の濃度の割合

(出典: 曝露影響調査報告書)

表3 黄砂観測時のSPM及びPM_{2.5}(SASS)の調査結果(平成14年11月)

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査日	宮城県仙台市						大阪府守口市						福岡県福岡市							
	SPM		PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (仙台)	SPM		PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (大阪)	SPM		PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (福岡)		
	質量 濃度	質量 濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量 濃度	質量 濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量 濃度	質量 濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量 濃度	質量 濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
平成14年11月6~7日	6.7	6.1	2.0 (16.0%)	1.5 (12.4%)	<0.05 (0.4%)	18.1	20.1	3.9 (11.9%)	2.7 (8.4%)	0.12 (0.4%)	47.2	44.8	1.0	1.5 (10.9%)	<0.05 (0.4%)	52.3	40.9	2.8 (8.3%)	8.5 (25.2%)	0.15 (0.4%)
平成14年11月7~8日	17.5	18.8	2.3 (17.4%)	1.7 (13.2%)	0.07 (0.5%)	16.4	18.2	1.0 (7.1%)	1.5 (10.9%)	0.11 (0.4%)	9.5	9.5	3.2	3.9 (10.9%)	0.35 (1.0%)	12.3	11.2	1.1 (10.1%)	2.6 (24.6%)	0.07 (0.6%)
平成14年11月8~9日	26.0	23.2	3.1 (21.3%)	1.8 (12.1%)	<0.05 (0.3%)	27.9	29.4	3.2 (8.9%)	3.9 (10.9%)	0.11 (0.3%)	49.6	42.0	1.6	3.1 (8.9%)	0.35 (1.0%)	15.3	10.2	1.7 (16.7%)	5.1 (50.0%)	0.24 (2.4%)
平成14年11月9~10日	4.2	3.3	0.9 (9.8%)	1.7 (18.1%)	0.08 (0.9%)	81.7	50.8	4.6 (4.6%)	3.0 (8.9%)	0.15 (0.4%)	17.4	18.5	2.0	3.0 (12.9%)	0.15 (0.6%)	14.4	13.9	1.5 (10.7%)	2.8 (20.1%)	0.30 (2.2%)
平成14年11月10~11日	8.7	8.8	0.9 (9.8%)	1.5 (19.7%)	0.05 (0.7%)	32.2	31.5	2.0 (8.7%)	2.9 (12.9%)	0.12 (0.5%)	68.1	43.8	4.0	2.9 (11.2%)	0.12 (0.5%)	66.9	39.7	3.4 (11.8%)	4.6 (15.8%)	0.17 (0.6%)
平成14年11月11~12日	24.6	20.4	1.0 (12.0%)	1.9 (11.5%)	0.05 (0.7%)	14.7	15.6	4.0 (15.5%)	3.7 (14.2%)	0.18 (0.7%)	14.7	14.8	2.6	3.7 (14.2%)	0.18 (0.7%)	30.5	17.9	1.9 (10.2%)	3.2 (17.1%)	0.08 (0.4%)
平成14年11月12~13日	20.0	14.6	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	36.2	36.8	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	3.0	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月13~14日	4.6	3.9	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	27.5	19.9	2.5	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	25.4	18.3	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月14~15日	7.7	8.1	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	43.7	32.4	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月15~16日	8.7	6.7	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月16~17日	19.2	14.3	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月17~18日	28.9	18.0	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月18~19日	7.1	8.0	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)
平成14年11月19~20日	13.8	10.3	0.7 (8.0%)	1.4 (15.3%)	0.05 (0.5%)	31.9	33.0	2.6 (10.2%)	3.0 (14.2%)	0.18 (0.7%)	16.4	18.3	2.6	3.0 (16.4%)	0.18 (0.7%)	28.3	19.6	2.5 (12.7%)	2.7 (13.8%)	0.10 (0.5%)

※黄砂観測に○がついている日は、気象庁の各観測地点で黄砂が観測された日

※SPMの日平均値はPM_{2.5}(SASS)の測定期間とあわせた「12時~翌12時」の値

※イオン成分のカッコ内の数値はPM_{2.5}(SASS)質量濃度の2日間平均に対するイオン成分の濃度の割合

(出典: 曝露影響調査報告書)

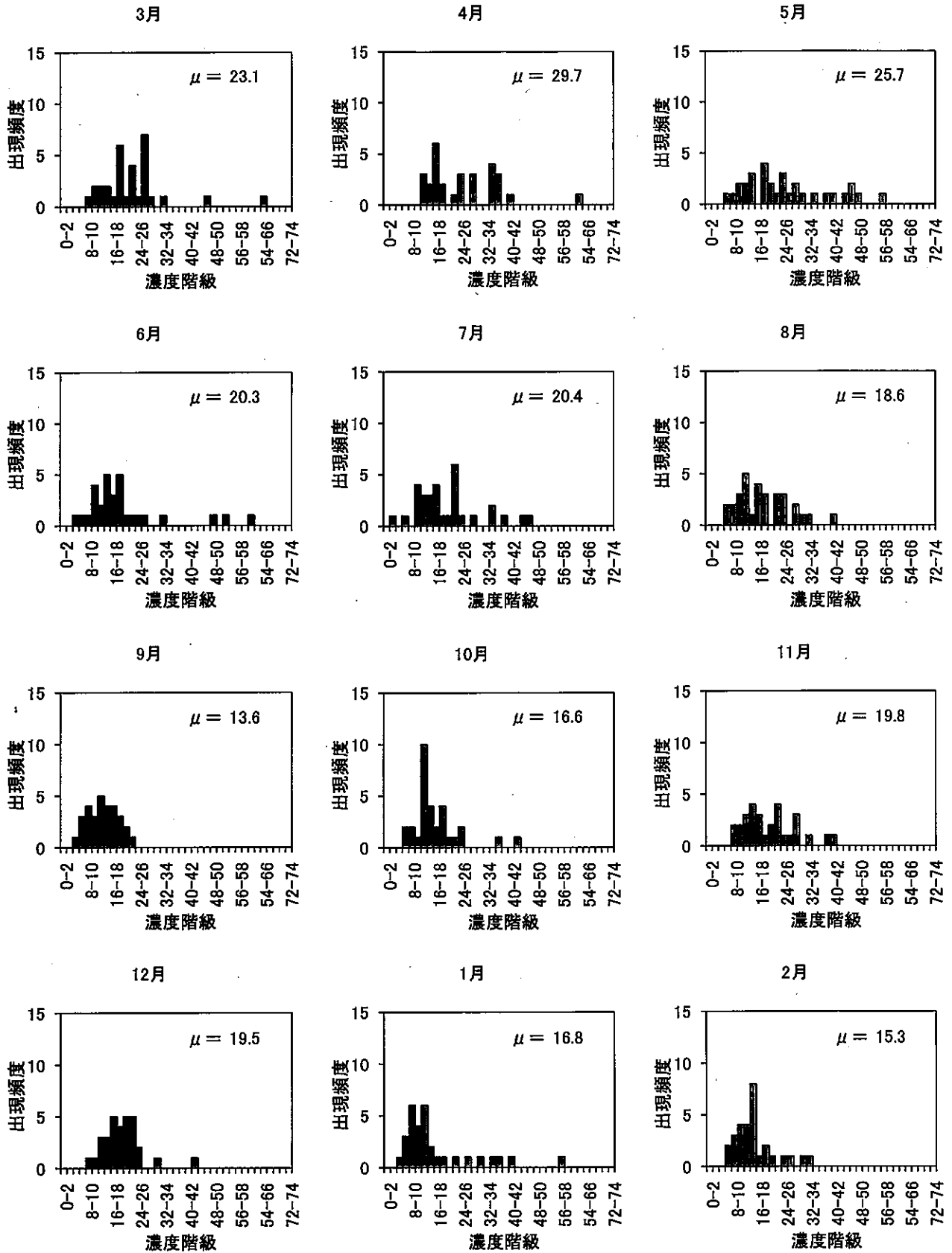


図 国設四條驛におけるPM2.5濃度別出現頻度分布(2006年度)
(自排局の一例)

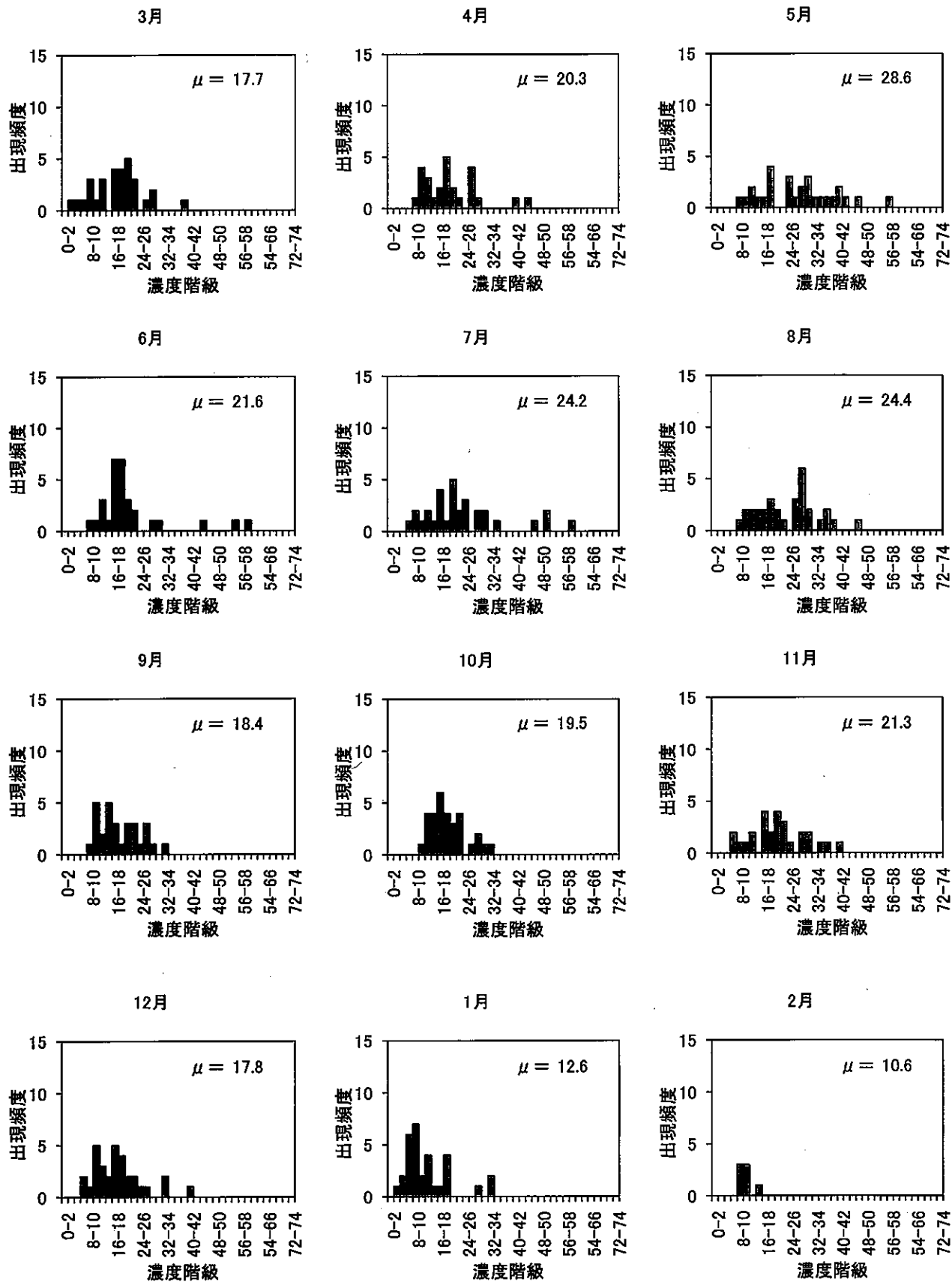


図 国設川崎におけるPM2.5濃度別出現頻度分布(2006年度)
(一般局(高濃度)の一例)

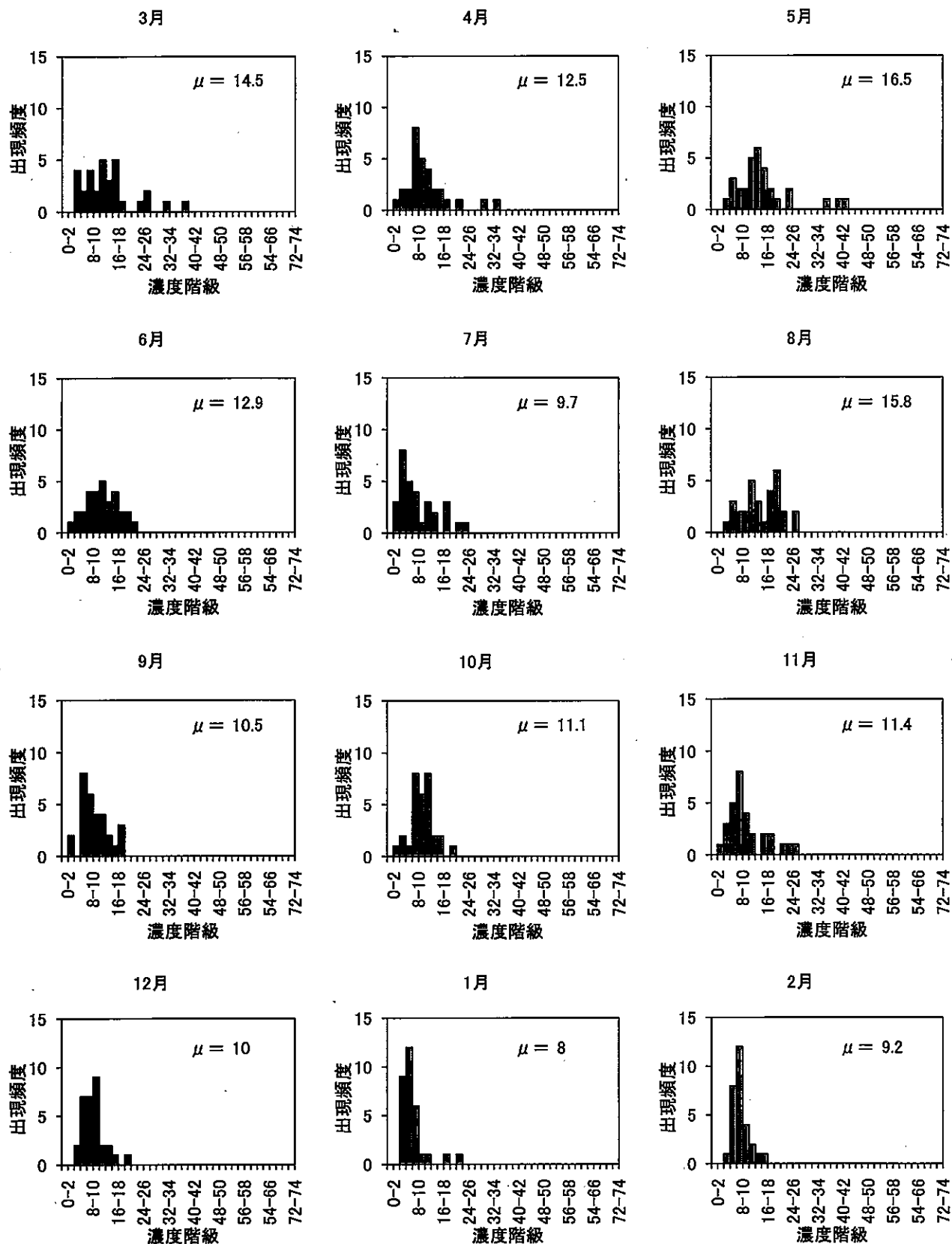


図 国設箕岳におけるPM2.5濃度別出現頻度分布(2006年度)
(一般局(低濃度)の一例)